

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-167668  
(43)Date of publication of application : 11.06.2002

---

(51)Int.Cl. C23C 14/34  
C22C 5/00  
H01L 21/203  
H01L 21/285  
H01L 21/316  
H01L 27/108  
H01L 21/8242

---

(21)Application number : 2000-364514

(71)Applicant : TOSHIBA CORP  
TOSHIBA ELECTRONIC  
ENGINEERING CORP

(22)Date of filing : 30.11.2000

(72)Inventor : WATANABE KOICHI  
ISHIGAMI TAKASHI  
YABE YOICHIRO  
WATANABE TAKASHI  
SUZUKI YUKINOBU  
KOSAKA YASUO

---

## (54) SPUTTERING TARGET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sputtering target which enables the deposition of an Ru film or an Ru oxide thin film by sputtering, which has high adhesion to a base such as a plug and a barrier metal, and has small specific resistance when used as an anode.

**SOLUTION:** The target has a composition consisting of an X element of 1 to 50 atomic %, and the balance substantially Ru. The X element is consisting of at least one kind of element selected from the group IVa, Va, Vla, VIII, Ib, IIb and IIIb elements in which [the atomic weight of the X element ÷ the atomic weight of Ru (101.07)] lies in the range of 0.2 to 2, and whose specific resistance is  $\leq 60 \mu\text{Ocm}$ .

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-167668

(P2002-167668A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51)Int.Cl.  
C 23 C 14/34

識別記号

F I

テ-3-1-(参考)

C 22 C 5/00  
H 01 L 21/203  
21/285

C 23 C 14/34

A 4 K 0 2 9  
C 4 M 1 0 4

C 22 C 5/00

5 F 0 5 8

H 01 L 21/203

S 5 F 0 8 3

21/285

S 5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-384514(P2000-384514)

(71)出願人 00003078

(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)

株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71)出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(72)発明者 渡邊 光一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スパッタリングターゲット

## (57)【要約】

【課題】 ブラグやバリアメタルのような下地に対する密着力が高く、かつ電極として用いた場合、比抵抗が小さいRu膜あるいはRu酸化物の薄膜をスパッタリングにより成膜することが可能なスパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】 X元素1～50原子%、残部が実質的にRuであって、前記X元素は、[X元素の原子量÷Ruの原子量(101.07)] = 0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が60μΩcm以下のIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、Ib族、IIb族およびIIIb族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素からなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $X$ 元素1～50原子%、残部が実質的にRuであって、前記X元素は、 $[X\text{元素の原子量} \div \text{Ruの原子量} (101.07)] = 0$ 、2～2の範囲で、かつ比抵抗が $60 \mu\Omega \text{ cm}$ 以下のIVa族、V a族、VIa族、VIII族、I b族、IIb族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項2】 前記X元素は、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、銅、銀および金から選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1記載のスパッタリングターゲット。

【請求項3】 前記X元素の含有量は、2～30原子%であることを特徴とする請求項1記載のスパッタリングターゲット。

【請求項4】 不純物元素としてのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ウランおよびトリウムの各元素の合計含有量が $500 \text{ ppm}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載のスパッタリングターゲット。

【請求項5】 Cu、Alもしくはこれらの合金材のパッキングプレートが拡散接合もしくはソルダー接合されていることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載のスパッタリングターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LSIや液晶、PDP等のエレクトロニクス分野、磁気記録分野の膜形成に用いられるスパッタリングターゲットに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、DRAM等の半導体メモリ開発においてペロブスカイト構造を有するBaTiO<sub>3</sub>複合酸化物薄膜、SrTiO<sub>3</sub>複合酸化物薄膜、BaSrTiO<sub>3</sub>複合酸化物やTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの薄膜をメモリのキャバシタとして使用する研究が進んでいる。

【0003】上述したような複合酸化物薄膜を半導体メモリのキャバシタと使用する場合、上部および下部の電極はRuからなるターゲットを用いてArやArとO<sub>2</sub>との混合ガス雰囲気中で成膜したRuもしくはRu酸化物の薄膜を使用することが検討されている。

【0004】一方、前述した方法により形成されるキャバシタは、下部に形成された電極や配線とコントタクトするこにより半導体素子として機能する。一般的には、配線材料はAl-Cu合金やCu、Cu合金、Agが使用されている。また、配線とのコントタクト部、つまりプラグ材料はWやAl、もしくはCuが用いられている。また、このプラグと電極との間にバリアメタルが形成される場合もある。バリアメタルの材料は、Tiや

TiN、Ta、TaN、TiAlもしくはTiAINが用いられる。

【0005】このようなことから、前記キャバシタはプラグ上もしくはバリアメタル上に前述した方法によりRuもしくはRu酸化物の下部電極を形成した後、キャバシタ材料を形成し、その上にさらに上部電極を形成した構造を有する。

【0006】近年、RuやRu酸化物を形成するために使用してきたRuターゲットは、半導体デバイスへの信頼性向上させるため、NaやKに代表されるアルカリ金属の低減化や、U、Thなどの放射線元素から放出される $\alpha$ 線によるソフトエラーを防ぐ目的で更なる放射性元素の低減化など極力不純物を低減化する方向へ進んでいる。

【0007】例えば、特開平11-50163号公報にはアルカリ金属元素各1 ppm未満、アルカリ土類金属各1 ppm未満、遷移金属元素各1 ppm未満、放射性元素各10 ppb未満、炭素およびガス成分の合計が500 ppm未満、ガス成分を除いた純度が99.995%以上であるRuターゲットが開示されている。

【0008】また、特開平8-199350号公報にはNa、K、Ca、Mgの合計が5 ppm以下でありかつFe、Ni、Coのうち1種または2種以上の合計が0.5～50 ppm含有し、U、Thなどに放射性同位元素の含有量を5 ppb以下にした、Fe、Ni、Coを除く元素で99.99%以上の純度を特徴とするRuターゲットが開示されている。

【0009】このような高純度であるRuターゲットを用いて電極となるRuもしくはRu酸化物をW、Al-Cu、CuまたはAgからなるプラグ上もしくはTi、TiN、Ta、TaN、TiAlまたはTiAINからなるバリアメタル上に形成した場合、10 nmを超える厚さにすると、下地（プラグまたはバリアメタル）と電極との密着力が弱いため、剥がれるという問題が生じてしまう。このような剥がれが生じると、半導体デバイスは全く駆動せず、不良品として廃棄しなければならない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プラグやバリアメタルのような下地に対する密着力が高く、かつ電極として用いた場合、比抵抗が小さいRu膜あるいはRu酸化物の薄膜をスパッタリングにより成膜することが可能なスパッタリングターゲットを提供しようとするものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係るスパッタリングターゲットは、X元素1～50原子%、残部が実質的にRuであって、前記X元素は、 $[X\text{元素の原子量} \div \text{Ruの原子量} (101.07)] = 0$ 、2～2の範囲で、かつ比抵抗が $60 \mu\Omega \text{ cm}$ 以下のIVa族、V a族、

VIA族、VIII族、Ib族、IIb族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素からなることを特徴とするものである。

【0012】このようなターゲットをスパッタリングしてW、Al-Cu、CuまたはAgからなるプラグ上もしくはTi、TiN、Ta、TaN、TiAlまたはTiAlNからなるバリアメタル上に成膜することによって、前記プラグ材またはバリアメタルに対して高い密着力を有し、かつ電極に適用した場合、十分に小さい比抵抗を有するRuまたはRu酸化物の薄膜を得ることが可能になる。

【0013】すなわち、従来の高純度Ruターゲットを用いてスパッタリングした場合、成膜条件を問わず、膜厚が例えれば10nmを超えると剥がれが生じる。これは、プラグやバリアメタル上にRuもしくはRuO<sub>x</sub>がマイグレーションを起こさずに成膜されるため、高い内部応力を保持した状態で、後工程から受ける熱影響、例えれば絶縁膜やキャビタシを形成するCVD処理における加熱等によって膜の内部応力が開放されクラック、剥がれが生じることに起因する。

【0014】このようなことから、本発明者は電極の比抵抗に悪影響を及ぼさず、かつ下地材料とRuもしくはRu酸化物とのマイグレーション効果について種々検討した結果、X元素1～50原子%、残部が実質的にRuである組成。ここでX元素は【X元素の原子量÷Ruの原子量(101.07)】=0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が60μΩcm以下のIVa族、Va族、VIA族、VIII族、Ib族、IIb族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素、からなるスパッタリングターゲットを用いることによって、電極の比抵抗に悪影響を及ぼさず、かつスパッタリングによってはじき出される粒子に大きなエネルギーを付加させて、下地材料上でマイグレーション効果が大きくなり、その結果前記下地に対して高い密着力を有し、例えれば厚さを10nm以上に厚くして剥離を生じないRuもしくはRu酸化物の薄膜を成膜できることを見出した。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明のスパッタリングターゲットは、X元素1～50原子%、残部が実質的にRuからなる組成を有する。このX元素は、【X元素の原子量÷Ruの原子量(101.07)】=0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が60μΩcm以下のIVa族、Va族、VIA族、VIIB族、Ib族、IIb族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素からなる。

【0017】(X元素の原子量÷Ruの原子量)の値が0.2未満のX元素では、Ruの原子量に対して原子量が小さいため下地材料上でマイグレーションを十分に起こすことが困難になる。一方、(X元素の原子量÷Ruの原子量)の値が2を超えるX元素ではRuの原子量

に対して大きいため、スパッタリングすると下地膜中に打ち込まれて、下地材料の特性に悪影響を及ぼす虞がある。より好ましい(X元素の原子量÷Ruの原子量)の値は、0.4～1.6、最も好ましい前記値は0.6～1.2である。

【0018】前記X元素の比抵抗が60μΩcmを超えると、得られたターゲットをスパッタリングして成膜されたRuもしくはRu酸化物の薄膜の比抵抗が極端に大きな値を示し、電極として用いることが困難になる。

【0019】前記(X元素の原子量÷Ruの原子量)の値と比抵抗を満たすX元素を以下に具体的に例示する。

【0020】IVa族元素；Ti、Zr、Hf、Va族元素；V、Nb、Ta、VIA族元素；Cr、Mo、W、VIIB族元素；Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ib族元素；Cu、Ag、Au、IIb族元素；Zn、Cd、IIIB族；Al、Ga、In。

【0021】前記X元素は、特にRh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Auが好ましい。これらの元素は、イオン加工率が高く、マイグレーションを起こし易くなるために好適である。

【0022】前記X元素の量を1原子%未満にすると、下地膜上へのスパッタリング時においてマイグレーションが殆ど起きず、成膜されたRu、Ru酸化物の薄膜が剥離し易くなる虞がある。一方、前記X元素の量が50原子%を超えると、スパッタリングにより成膜された薄膜の格子歪が増大する、つまり内部応力が増大して薄膜が剥離し易くなる虞がある。より好ましい前記X元素の量は、2～30原子%、最も好ましいX元素の量は3～10原子%である。

【0023】本発明に係るスパッタリングターゲットは、通常の高純度金属材料と同程度の不純物を含むことを許容する。ただし、不純物元素があまりにも多いと、例えればリーク電流が増大したり、比抵抗が高くなるなど特性の低下したりする虞がある。したがって、本発明に係るスパッタリングターゲットは不純物元素としてのNa、K、Ca、Mg、U、Thの合計含有量が500ppm以下の高純度Ru合金で構成することが好ましい。換言すれば、Na、K、Ca、Mg、U、Thの各含有量(重量%)の合計量を100%から引いた値【100-(Na+K+Ca+Mg+U+Th)】が99.95%以上の高純度Ru合金を用いることが好ましい。

【0024】本発明に係るスパッタリングターゲットは、例えれば以下のようない方法により製造することができる。

【0025】例えれば、市販されているRu粉末と所定量の添加元素(X元素)の粉末を、ポールミルやアトライタなどに代表されるメカニカルアロイングなどの混合を施した粉末やプラズマ溶融法により合金化した粉末を、ターゲットサイズにあわせたカーボン型などに充填し、

50 ホットプレス、熱間静水圧プレスもしくはプラズマ放電

焼結により加圧焼結する。

【0026】前記ホットプレスでは、例えば600°C～900°Cの温度で最低1時間以上脱ガス処理を施すことが好ましい。これは、ホットプレス温度を600°C未満にすると脱ガスが困難になる。一方、前記ホットプレス温度が900°Cを超えると焼結が進行し、内部にガスが残留し、この残留ガスが脱ガスされ難くなる。前記プラズマ放電焼結では、例えば600°C～900°Cの温度で最低5分間以上脱ガス処理を施すことが好ましい。これは、原料粉末に付着している吸着酸素や他の不純物元素を除去するためである。雰囲気は、真空中(1Pa以下)、もしくは水素雰囲気中が好ましい。

【0027】前記脱ガス処理を実施した後に、ホットプレスでは加圧しながら1300°C～1700°Cの焼結温度の範囲で最低3時間以上、プラズマ放電焼結では同温度で最低10分以上保持することが好ましい。

【0028】前記焼結工程を実施した後に、例えば加圧を解除し、冷却速度10°C/min以上で冷却することが好ましい。また、加圧焼結された焼結体をHIP処理してもよい。HIP処理温度は、1300°C～1700°C、加圧力は150MPa以上とすることが好ましい。このようなHIP処理を行うことによって、より一層緻密な焼結体を得ることが可能となる。

【0029】次いで、前記加圧焼結工程によって得られたターゲット材料を機械加工し、これにCu、Al、もしくはそれらの合金からなるパッキングプレートと接合する。パッキングプレートの接合は、ソルダー接合や拡散接合などが適用される。ソルダー接合は、公知のIn系やSn系の接合材を使用して実施する。拡散接合時の温度は、600°C以下にすることが好ましい。これは、パッキングプレートの材料であるAlの融点が660°Cであるためである。得られたターゲット素材を所定サイズに機械加工することによって、スパッタリングターゲットを製造する。

【0030】本発明に係るスパッタリングターゲットをスパッタリングして成膜され、バーニングされたRuもしくはRu酸化物の下部電極、上部電極を有するキャバシタを備えた半導体装置を以下に図1を参照して説明する。

【0031】n型(100)シリコン基板1表面には、pウェル2が形成されている。BOX(buried oxide)法等により形成された素子分離用酸化膜3は、前記pウェル2に形成され、隣接するセル間を分離している。n'型ソース、ドレイン領域4、5は、前記素子分離用酸化膜3で囲まれた前記pウェル2表面に互いに電気的に分離して形成されている。ワード線を含ねたゲート電極6は、前記n'型ソース、ドレイン領域4、5間のチャンネル領域を含む前記pウェル2表面にゲート絶縁膜7を介して形成されている。

【0032】第1層間絶縁膜8は、前記ゲート電極6を

含む前記pウェル2上に形成されている。コンタクトホール9<sub>1</sub>、9<sub>2</sub>は、前記n'型ソース、ドレイン領域4、5に位置する前記第1層間絶縁膜8部分にそれぞれ開口されている。例えばWからなるプラグ10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>は、前記コンタクトホール9<sub>1</sub>、9<sub>2</sub>にそれぞれ埋込まれ、かつ前記ドレイン領域5と接続されるプラグ10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>上には例えばP<sub>t</sub>からなるバリア層11が形成されている。

【0033】第2層間絶縁膜12は、前記プラグ10<sub>1</sub>、および前記バリア層11を含む前記第1層間絶縁膜8上に形成されている。コンタクトホール13は、前記バリア層11が位置する前記第2層間絶縁膜12部分に開口されている。下部電極14は、前記コンタクトホール13の内面に形成され、前記バリア層11と接続されている。この下部電極14は、本発明に係るスパッタリングターゲットをスパッタリングして例えばRu酸化物薄膜を成膜した後、この薄膜をバーニングすることにより形成される。例えばBa<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>のようなペロブスカイト型高誘電体からなるキャバシタ絶縁膜15は、前記下部電極14を含む前記第2層間絶縁膜12上に形成されている。上部電極16は、後述するピット線用の配線が埋込まれるコンタクトホールおよびその周囲を除く前記キャバシタ絶縁膜16上に形成されている。

この上部電極16は、本発明に係るスパッタリングターゲットをスパッタリングして例えばRu酸化物薄膜を成膜した後、この薄膜をバーニングすることにより形成される。

【0034】第3層間絶縁膜17は、前記上部電極16を含む前記キャバシタ絶縁膜15上に形成されている。コンタクトホール18は、前記プラグ10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>に位置する前記第2層間絶縁膜12、前記キャバシタ絶縁膜15および前記第3層間絶縁膜17を貫通して開口されている。ピット線用の配線19は、前記コンタクトホール18内を含む前記第3層間絶縁膜17上に形成され、前記コンタクトホール18の埋込み部で前記プラグ10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>と電気的に接続されている。

【0035】このような構成において、前記下部電極14はX元素1～50原子%、残部が実質的にRuである組成(ここでX元素はX元素の原子量:Ruの原子量(101.07)=0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が40 60 μΩ cm以下のIVa族、Va族、VIA族、VII族、Ib族、IIb族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素)からなるスパッタリングターゲットをスパッタリングしてRuまたはRu酸化物の薄膜を成膜し、この薄膜をバーニングすることにより形成され、前記プラグ10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>のバリア層11に対して高い密着性を有し、かつ十分に小さい比抵抗を有する、高信頼性のキャバシタを備えた半導体装置を実現することが可能になる。

【0036】なお、本発明に係るスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングして成膜した被膜の適用例

として、この被膜を有するキャビシタを備えた半導体装置を説明したが、図1に示す構成に限らず、パリア層11を有さない構造など、各所構造にに対して本発明のスパッタリングターゲットを適用することができる。

## 【0037】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

## 【0038】(実施例1)

(1-1)まず、純度3NのRu粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて600°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1400°Cで5時間保持して焼結体を作製した。焼結後の冷却は雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で行った。ひきつづき、得られた焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、Ruターゲットを製造した。

(1-2)まず、純度3NのRu粉末と所定量の純度4NのTi粉末をRu-0.1原子%Ti、Ru-5原子%Ti、Ru-20原子%Ti、Ru-40原子%Ti、Ru-70原子%Tiになるように配合し、これらの粉末をAr雰囲気中ポールミルで10時間混合した。これらの粉末をカーボン型内にそれぞれ充填し、ホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて600°C、保持時間3時間の脱ガス処理を実施した。つづいて、同様な真空雰囲気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1400°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuTiターゲットを製造した。

(1-3)まず、純度3NのRu粉末と純度5NのW粉末をRu-0.5原子%W、Ru-10原子%W、Ru-30原子%W、Ru-55原子%W、Ru-80原子%Wになるように配合した。この粉末をアライタで10時間混合した。これらの粉末をカーボン型内にそれぞれ充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1650°Cで5時間保持して5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuWターゲットを製造した。

【0041】(1-4)まず、純度3NのRu粉末と純度3NのY粉末をRu-0.2at%Y、Ru-5at%Y、Ru-22at%Y、Ru-49at%Y、Ru-75at%Yになるように配合した。この粉末をAr雰囲気中ポールミルで10時間混合した。これら粉末をカーボン型内にそれぞれ充填し、プラズマ放電焼結装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間10分の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1300°Cで5時間保持して5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuYターゲットを製造した。

【0042】前記(1-2)～(1-4)で製造したRu合金ターゲット中の各元素の含有量について、ICP-MASS(セイコーアンスツルメント社製商品名: SPQ9000)を用いて測定した。その結果を下記表1に示す。

【0043】また、前記(1-1)で製造したRuターゲットおよび前記(1-2)～(1-4)で製造したRu合金ターゲットを用めW膜が被覆された5枚の直径4インチのSiウェハ上(W膜上)にそれぞれ下記条件でスパッタし、10nmの厚さのRu薄膜、Ru合金薄膜を成膜した。

## 【0044】&lt;スパッタ条件&gt;

スパッタ方式: マグネットロンスパッタ、  
背压:  $1 \times 10^{-5}$  (Pa)、  
出力DC: 2 (kW)、

Ar: 0.5Pa。

【0045】得られた各ウェハを真空中、450°C×30minの熱処理を施した後、ウェハの中央部、端部および中央部と端部の間から30mm角のサンプルを合計5個取出し、比抵抗測定および膜剥がれの状態を調べた。

【0046】前記比抵抗は、四端針装置(ナブソン社製商品名: 抵抗率測定器RT-8A)を用い、前記サンプルを測定針の直下に設置し、その上で針を直接サンプルに接触させる。この装置は、自動的にサンプルの比抵抗値が得られる。なお、比抵抗値はウェハ5枚でサンプル各5個の合計25個のサンプルの平均値として算出した。

【0047】前記膜剥がれの測定は、前記30mm角のサンプルの薄膜上に5mm角の升目をダイヤモンドペンで切り込み、この薄膜上にカブトンテープを直接貼着し、テープ側から2～3回掠って薄膜とテープの密着させた後、テープを剥がす。剥がしたテープを透過する方眼紙に付着させ、画像処理により30mm角内に確認される薄膜の付着量から以下の式に従って剥がれ量を算出する。

〔0048〕

剥がれ量(%) = (付着面積/30mm角) × 100  
 このような剥がれ量の算出を前述した5枚のウェハの5箇所から切出したサンプル全てを行い、それらの平均値から次のように評価した。

〔0049〕A: 全く剥がれなし、

\* B: 0を超える、5%以下の剥がれあり、

C: 5%を超える、30%以下の剥がれあり、

D: 30%を超える剥がれあり。

〔0050〕これらの結果を下記表1に示す。

〔0051〕

\* [表1]

(下地膜: W)

ターゲット組成	焼結条件			Ra または Ra 合金 膜の比抵抗 ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	剥離がれ 状況
	温度 (°C)	時間 (分)	圧力 (MPa)		
No. 1 Ru	1400	300	25	7.9	D
No. 2 Ru-0.1at%Ti	1400	300	25	8.2	D
No. 3 Ru-5at%Ti	1400	300	25	8.5	B
No. 4 Ru-20at%Ti	1400	300	25	9.4	A
No. 5 Ru-40at%Ti	1400	300	25	11.6	B
No. 6 Ru-70at%Ti	1400	300	25	25.1	C
No. 7 Ru-0.5at%W	1650	300	25	8.1	D
No. 8 Ru-10at%W	1650	300	25	8.9	B
No. 9 Ru-30at%W	1650	300	25	11.3	A
No. 10 Ru-55at%W	1650	300	25	15.6	B
No. 11 Ru-80at%W	1650	300	25	29.3	D
No. 12 Ru-0.2at%Y	1300	300	25	8.6	D
No. 13 Ru-5at%Y	1300	300	25	9.2	D
No. 14 Ru-22at%Y	1300	300	25	11.1	D
No. 15 Ru-48at%Y	1300	300	25	30.5	D
No. 16 Ru-75at%Y	1300	300	25	45.9	D

〔0052〕前記表1から明らかのようにX元素1~50原子%、残部が実質的にRuである組成(ここで、X元素はX元素の原子量/Ruの原子量=0.2~2の範囲で、かつ比抵抗が $60\mu\Omega\text{cm}$ 以下のIVa族、Va族、VIA族、VIIA族、Ib族、IIb族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素、つまりTi、W)からなるNo. 3~No. 5、No. 8~No. 10のスパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜されたRu合金薄膜は、下地膜であるW膜に対して高い密着力を有することがわかる。

〔0053〕(実施例2)

(2-1)まず、純度3NのRu粉末と所定量の純度3NのPt粉末をRu-0.6at%Pt、Ru-8at%Pt、Ru-19at%Pt、Ru-48at%Pt、Ru-90at%Ptになるように配合した。これらの粉末をプラズマ溶融法により合金化した粉末を作製した。これら合金粉末をカーボン型内に充填してプラズマ焼結装置にセットし、1Pa以下の真空空気中にて600°C、保持時間15分の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空空気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1650°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は空気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径127mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuPtターゲットを製造した。

〔0054〕(2-2)まず、純度3NのRu粉末と純度3NのNb粉末をRu-0.1at%Nb、Ru-3at%Nb、Ru-25at%Nb、Ru-40at%Nb、Ru-65at%Nbになるように配合した。これらの粉末をアトライタ法で10時間混合した。これらの粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空空気中にて900°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空空気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1650°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は空気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径127mm、厚さ5

40 mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuPtターゲットを製造した。

〔0055〕(2-3)まず、純度3NのRu粉末と純度3NのNb粉末をRu-0.1at%Nb、Ru-3at%Nb、Ru-25at%Nb、Ru-40at%Nb、Ru-65at%Nbになるように配合した。これらの粉末をアトライタ法で10時間混合した。これらの粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空空気中にて900°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空空気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1650°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は空気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径127mm、厚さ5

mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuNbターゲットを製造した。

【0055】(2-3)まで、純度3NのRu粉末と純度3NのSc粉末をRu-0.3at%Sc、Ru-5at%Sc、Ru-30at%Sc、Ru-46at%Sc、Ru-85at%Scとなるように配合した。これらの粉末をプラズマ溶融法により合金化させた粉末を作製した。これらの合金粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中で600°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。

つづいて、同様な真空雰囲気中で25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1000°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径127mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuScターゲットを製造した。

10

【0056】前記(2-1)～(2-3)で製造したRu合金ターゲット中の各元素の含有量について、ICP-MASS(セイコーインスツルメント社製商品名: SPQ9000)を用いて測定した。その結果を下記表2に示す。

【0057】また、実施例1の(1-1)で製造したRuターゲットおよび前記(2-1)～(2-3)で製造したRu合金ターゲットを用めA1-0.5wt%Cu膜が被覆された5枚の直径4インチのSiウェハ上(A1-0.5wt%Cu膜上)にそれぞれ実施例1と同様な条件でスパッタし、10nmの厚さのRu薄膜、Ru合金薄膜を成膜した。

【0058】得られた各ウェハを真空中、450°C×30minの熱処理を施した後、ウェハの中央部、端部および中央部と端部の間から30mm角のサンプルを取出し、実施例1と同様の方法により比抵抗測定および膜剥がれの状態を調べた。これらの結果を下記表2に示す。

【0059】

【表2】

ターゲット組成	焼結条件	RuまたはRu合金 膜の比抵抗 ( $\mu\Omega\text{cm}$ )			膜剥がれ 状況	
		温度 (°C)	時間 (分)	圧力 (MPa)		
No. 1	Ru	1400	300	25	7.9	D
No. 2	Ru-6at%Pt	1500	300	25	8.2	D
No. 3	Ru-8at%Pt	1500	300	25	8.7	B
No. 4	Ru-19at%Pt	1500	300	25	10.9	A
No. 5	Ru-48at%Pt	1500	300	25	30.3	B
No. 6	Ru-90at%Pt	1500	300	25	48.0	C
No. 7	Ru-0.1at%Nb	1650	300	25	8.1	D
No. 8	Ru-3at%Nb	1650	300	25	8.7	B
No. 9	Ru-25at%Nb	1650	300	25	12.5	A
No. 10	Ru-40at%Nb	1650	300	25	35.8	B
No. 11	Ru-65at%Nb	1650	300	25	54.9	D
No. 12	Ru-0.3at%Sc	1000	300	25	8.8	D
No. 13	Ru-5at%Sc	1000	300	25	10.8	D
No. 14	Ru-30at%Sc	1000	300	25	19.6	D
No. 15	Ru-462at%Sc	1000	300	25	56.9	D
No. 16	Ru-85at%Sc	1000	300	25	78.7	D

【0060】前記表2から明らかのようにX元素1～50原原子%、残部が実質的にRuである組成（ここで、X元素はX元素の原子量÷Ruの原子量=0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が8.0  $\mu\Omega\text{cm}$ 以下のIVa族、Va族、VIA族、VIII族、Ib族、IIB族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素、つまりPt、Nb）からなるNo. 3～No. 5、No. 8～No. 10のスパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜されたRu合金薄膜は、下地膜であるAl-0.5wt%Cu膜に対して高い密着力を有することがわかる。

#### 【0061】（実施例3）

（3-1）まず、純度3NのRu粉末と所定量の純度4NのAg粉末をRu-0.4at%Ag、Ru-10at%Ag、Ru-25at%Ag、Ru-38at%Ag、Ru-59at%Agになるように配合した。これらの粉末をAr雰囲気中ポールミルで10時間混合した。これらの粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置

にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて600°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中で25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、900°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直徑1.27mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuAgターゲットを製造した。

【0062】（3-2）まず、純度3NのRu粉末と純度5NのCo粉末をRu-0.3at%Co、Ru-4at%Co、Ru-22at%Co、Ru-47at%Co、Ru-69at%Coになるように配合した。これらの粉末をAr雰囲気中ポールミルで10時間混合した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづい

て、同様な真空雰囲気中で25 MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1300°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径127mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキンプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuCoターゲットを製造した。

【0063】(3-3)まで、純度3NiのRu粉末と純度4NiのC粉末をRu-0.01at%C、Ru-10at%Ni、Ru-30at%Ni、Ru-47at%Ni、Ru-85at%Niになるように配合した。これらの粉末をアトライト法で10時間混合し、得られた各粉末をカーボン型内に充填してプラズマ放電焼結装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間8分の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中で25 MPaの圧力を加えつつ、昇温速度20°C/min、1750°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径127mm、厚さ5mm

に機械加工した後、Cu製パッキンプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuCoターゲットを製造した。

【0064】前記(3-1)～(3-3)で製造したRu合金ターゲット中の各元素の含有量について、【CP-MASS(セイコーアンスルメント社製商品名: SPQ9000)】を用いて測定した。その結果を下記表3に示す。

【0065】また、実施例1の(1-1)で製造したRuターゲットおよび前記(3-1)～(3-3)で製造したRu合金ターゲットを予めTiN膜が被覆された5枚の直径4インチのSiウェハ上(TiN膜上)にそれぞれ実施例1と同様な条件でスパッタし、10nmの厚さのRu薄膜、Ru合金薄膜を成膜した。

【0066】得られた各ウェハを真空中、450°C×30minの熱処理を施した後、ウェハの中央部、端部および中央部と端部の間から30mm角のサンプルを取出し、実施例1と同様の方法により比抵抗測定および膜剥がれの状態を調べた。これらの結果を下記表3に示す。

【0067】  
【表3】

10 20

ターゲット組成	焼結条件	RuまたはRu合金膜の比抵抗(μΩ cm)			膜剥がれ状況	
		温度(°C)	時間(分)	圧力(MPa)		
No. 1	Ru	1400	300	25	7.9	D
No. 2	Ru-0.4at%Ag	900	300	25	8.1	D
No. 3	Ru-10at%Ag	900	300	25	8.5	B
No. 4	Ru-25at%Ag	900	300	25	9.6	A
No. 5	Ru-38at%Ag	900	300	25	15.6	B
No. 6	Ru-59at%Ag	900	300	25	26.6	C
No. 7	Ru-0.3at%Co	1300	300	25	8.1	D
No. 8	Ru-4at%Co	1300	300	25	8.0	B
No. 9	Ru-22at%Co	1300	300	25	12.2	A
No. 10	Ru-47at%Co	1300	300	25	38.1	B
No. 11	Ru-69at%Co	1300	300	25	68.7	D
No. 12	Ru-0.01at%Co	1750	300	25	8.6	D
No. 13	Ru-10at%C	1750	300	25	36.9	D
No. 14	Ru-30at%C	1750	300	25	110.5	D
No. 15	Ru-47at%C	1750	300	25	156.9	D
No. 16	Ru-85at%C	1750	300	25	250.4	D

【0068】前記表3から明らかのようにX元素1～50原子%、残部が実質的にRuである組成(ここで、X元素はX元素の原子量÷Ruの原子量=0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が60  $\mu\Omega\text{ cm}$ 以下のIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、Ib族、IIB族およびIIIB族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素、つまりAg、Co)からなるNo. 3～No. 5、No. 8～No. 10のスパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜されたRu合金薄膜は、下地膜であるTiNに対して高い密着力を有することがわかる。

#### 【0069】(実施例4)

(4-1)まず、純度3NのRu粉末と所定量の純度4NのPd粉末をRu-0.1at%Pd、Ru-5at%Pd、Ru-30at%Pd、Ru-45at%Pd、Ru-60at%Pdになるように配合した。これらの粉末をAr雰囲気中ボルミルで10時間混合した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて600°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様

な真空雰囲気中で25 MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1450°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製バッキングブレートにろう付け接合することによって、5種類のRu Pdターゲットを製造した。

【0070】(4-2)まず、純度3NのRu粉末と純度5NのAu粉末をRu-0.7at%Au、Ru-10at%Au、Ru-30at%Au、Ru-45at%Auになるように配合した。この粉末をプラズマ溶融法により合金化させた粉末を作製した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中で25 MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1650°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却

は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuAuターゲットを製造した。

【0071】(4-3)まで、純度3NのRu粉末と純度3NのMn粉末をRu-0.01at%Mn、Ru-2at%Mn、Ru-2.8at%Mn、Ru-4.2at%Mn、Ru-7.2at%Mnになるように配合した。これらの粉末をAr雰囲気中ポールミルで10時間混合した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて1850°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中で2.5MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1300°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRuMnターゲットを製造した。

【0072】前記(4-1)～(4-3)で製造したRu合金ターゲット中の各元素の含有量について、ICP-MASS

(セイコーワンスツルメント社製商品名: SPQ9000)を用いて測定した。その結果を下記表4に示す。

【0073】また、実施例1の前記(1-1)で製造したRuターゲットおよび前記(4-1)～(4-3)で製造したRu合金ターゲットを用いてTiAIN膜が被覆された5枚の直径4インチのSiウェハ上(TiAIN膜上)にそれぞれ下記条件でスパッタし、10nmの厚さのRu酸化物薄膜、Ru合金酸化物薄膜を成膜した。

【0074】10nmの厚さに成膜した。

【0075】<スパッタ条件>

スパッタ方式: マグネットロンスパッタ、

背圧:  $1 \times 10^{-5}$  (Pa)、

出力DC: 2 (kW)、

Ar: 0.5Pa、

O<sub>2</sub>: 0.5Pa。

【0076】得られた各ウェハを真空中、450°C × 30minの熱処理を施した後、ウェハの中央部、端部および中央部と端部の間から30度角のサンプルを取出し、実施例1と同様な方法により比抵抗測定および膜剥がれの状態を調べた。その結果を下記表4に示す。

【0077】

【表4】

ターゲット組成	焼結条件			RuまたはRu合金の融化膜の比抵抗 ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	膜剥がれ 状況	
	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)	圧力 (MPa)			
No. 1	Ru	1400	300	25	168.9	D
No. 2	Ru-0.1at%Pd	1450	300	25	200.4	D
No. 3	Ru-5at%Pd	1450	300	25	220.3	B
No. 4	Ru-30at%Pd	1450	300	25	280.6	A
No. 5	Ru-45at%Pd	1450	300	25	458.1	B
No. 6	Ru-60at%Pd	1450	300	25	620.1	C
No. 7	Ru-0.7at%Au	1650	300	25	198.3	D
No. 8	Ru-10at%Au	1650	300	25	232.1	B
No. 9	Ru-30at%Au	1650	300	25	255.6	A
No. 10	Ru-45at%Au	1650	300	25	322.6	B
No. 11	Ru-65at%Au	1650	300	25	580.9	C
No. 12	Ru-0.01at%Mn	1300	300	25	200.6	D
No. 13	Ru-2at%Mn	1300	300	25	212.1	D
No. 14	Ru-28at%Mn	1300	300	25	320.1	D
No. 15	Ru-42at%Mn	1300	300	25	558.8	D
No. 16	Ru-72at%Mn	1300	300	25	785.6	D

[0078] 前記表4から明らかのようにX元素1~50原子%、残部が実質的にRuである組成(ここで、X元素はX元素の原子量÷Ruの原子量=0.2~2の範囲で、かつ比抵抗が60  $\mu\Omega\text{cm}$  以下)のIVa族、Va族、VIA族、VIIA族、Ib族、IIb族およびIIIb族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素、つまりPd、Au)からなるNo. 3~No. 5、No. 8~No. 10のスパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜されたRu合金酸化物薄膜は、下地膜であるTiAlN膜に対して高い密着力を有することがわかる。

#### [0079] (実施例5)

(5-1)まず、純度3NのRu粉末と所定量の純度4NのAl粉末をRu-0.4at%Al、Ru-3at%Al、Ru-2.6at%Al、Ru-4.0at%Al、Ru-7.0at%Alになるように配合した。これらの粉末をAr雰囲気中ポールミルで10時間混合した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中に300°C、

保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中で25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、850°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングブレートにろう付け接合することによって、5種類のRu-Alターゲットを製造した。

[0080] (5-2)まず、純度3NのRu粉末と純度4NのTa粉末をRu-0.1at%Ta、Ru-5at%Ta、Ru-18at%Ta、Ru-43at%Ta、Ru-54at%Taになるように配合した。これらの粉末をプラズマ溶融法により合金化させた粉末を作製した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間3時間の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中で25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度10°C/min、1850°Cで5時間保

持することにより5種の焼結体を作製した。焼結後の冷却は、雰囲気をArで置換し、かつ10°C/minの冷却速度で実施した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け接合することによって、5種類のRu-Taターゲットを製造した。

【0081】(5-3)まで、純度3NのRu粉末と純度3NのTh粉末をRu-0.8at%Th、Ru-6at%Th、Ru-29at%Th、Ru-38at%Th、Ru-71at%Thになるように配合した。これらの粉末をAr雰囲気中ボールミルで10時間混合した。得られた各粉末をカーボン型内に充填してプラズマ放電焼結装置1にセットし、1Pa以下の真空雰囲気中にて900°C、保持時間10分の脱ガス処理を行った。つづいて、同様な真空雰囲気中にて25MPaの圧力を加えつつ、昇温速度40°C/min、1700°Cで5時間保持することにより5種の焼結体を作製した。ひきつづき、得られた各焼結体を直径12.7mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製パッキングプレートにろう付け\*

\*接合することによって、5種類のRu-Thターゲットを製造した。

【0082】前記(5-1)～(5-3)で製造したRu合金ターゲット中の各元素の含有量について、ICP-MASS(セイコーアンスルメント社製商品名: SPQ9000)を用いて測定した。その結果を下記表5に示す。

【0083】また、実施例1の(1-1)で製造したRuターゲットおよび前記(5-1)～(5-3)で製造したRu合金ターゲットを予めCuN膜が被覆された5枚の直径4インチのSiウェハ上(Cu膜上)にそれぞれ実施例4と同様な条件でスパッタし、10nmの厚さのRu酸化物膜、Ru合金酸化物薄膜を成膜した。

【0084】得られた各ウェハを真空中、450°C×30minの熱処理を施した後、ウェハの中央部、端部および中央部と端部の間から30mm角のサンプルを取出し、実施例1と同様の方法により比抵抗測定および膜剥がれの状態を調べた。これらの結果を下記表5に示す。

#### 【0085】

【表5】

(下地層: Cu)

ターゲット組成	焼結条件	RuまたはRu合金の酸化膜の比抵抗(μΩcm)			膜剥がれ状況	
		温度(°C)	時間(分)	圧力(MPa)		
No. 1	Ru	1400	300	25	188.9	D
No. 2	Ru-0.4at%Al	850	300	25	195.3	C
No. 3	Ru-3at%Al	850	300	25	195.3	B
No. 4	Ru-26at%Al	850	300	25	199.4	B
No. 5	Ru-40at%Al	850	300	25	682.2	B
No. 6	Ru-70at%Al	850	300	25	682.2	C
No. 7	Ru-0.1at%Ta	1850	300	25	192.6	D
No. 8	Ru-5at%Te	1850	300	25	192.6	B
No. 9	Ru-18at%Ta	1850	300	25	198.2	B
No. 10	Ru-43at%Ta	1850	300	25	574.1	B
No. 11	Ru-54at%Ta	1850	300	25	574.1	D
No. 12	Ru-0.8at%Th	1700	300	25	190.6	D
No. 13	Ru-6at%Th	1700	300	25	190.6	D
No. 14	Ru-29at%Th	1700	300	25	217.7	D
No. 15	Ru-38at%Th	1700	300	25	355.3	D
No. 16	Ru-71at%Th	1700	300	25	589.2	D

〔0086〕前記表5から明らかのようにX元素1～50原子%、残部が実質的にRuである組成(ここで、X元素はX元素の原子量÷Ruの原子量=0.2～2の範囲で、かつ比抵抗が6.0  $\mu\Omega\text{cm}$ 以下のIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、Ib族、IIb族およびIIIb族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素、つまりAl、Ta)からなるNo.3～No.5、No.8～No.10のスパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜されたRu合金酸化物薄膜は、下地膜であるCu膜に対して高い密着力を有することがわかる。

〔0087〕また、前述した図1の半導体装置において前記実施例1～4のNo.3～No.5、No.6～No.10のスパッタリングターゲットおよび実施例5のNo.3～No.5、No.8～No.10のスパッタリングターゲットをスパッタリングしてRu合金薄膜またはRu合金酸化物薄膜を成膜し、これら薄膜をバーニングすることによって、プラグ10<sub>1</sub>、上部バリア層11に対して高い密着力を有し、かつ小さい比抵抗を有する下部電極14を形成することができた。

〔0088〕  
〔発明の効果〕以上詳述したように、本発明によれば<sup>2\*</sup>

\*ラグやバリアメタルのような下地に対する密着力が高く、膜剥がれを防止でき、かつ電極として用いた場合、比抵抗が小さいRu膜あるいはRu酸化物の薄膜をスパッタリングにより成膜することが可能なスパッタリングターゲットを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るスパッタリングターゲットをスパッタし、バーニングすることにより形成された下部電極(キャバシタの下部電極)を備えた半導体装置を示す断面図。

【符号の説明】

1…n型シリコン基板、

2…pウェル、

4…n<sup>+</sup>型ソース領域、

5…n<sup>+</sup>型ドレイン領域、

6…ゲート電極、

10<sub>1</sub>、10<sub>2</sub>…プラグ、

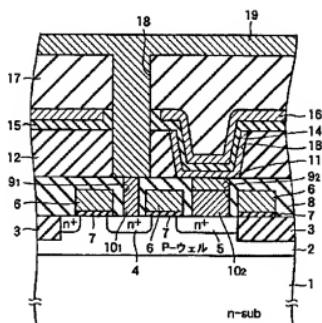
11…バリア層、

14…下部電極、

15…キャバシタ絶縁膜、

16…上部電極。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/285  
21/316  
27/108  
21/8242

識別記号  
3 0 1

F I  
H 01 L 21/285  
21/316  
27/10

データコード(参考)  
3 0 1 Z  
Y  
6 2 1 C

(72)発明者 石上 隆  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内  
(72)発明者 矢部 洋一郎  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東  
芝電子エンジニアリング株式会社内  
(72)発明者 疎辺 高志  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内  
(72)発明者 鈴木 幸伸  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 高阪 泰郎  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内  
Fターム(参考) 4K029 AA06 BA21 BA50 BD01 BD02  
CA05 CA06 DC03 DC04 DC09  
4M014 BB04 BB36 BB38 BB39 DD40  
GG16 HH08  
5F058 BA11 BC03 BF12  
5F083 AD24 GA18 GA25 JA06 JA14  
JA31 JA36 JA37 JA38 JA39  
JA40 JA43 MA06 MA17 PR22  
5F103 AA08 BB14 BB22 DD27 LL01  
LL14 RR05